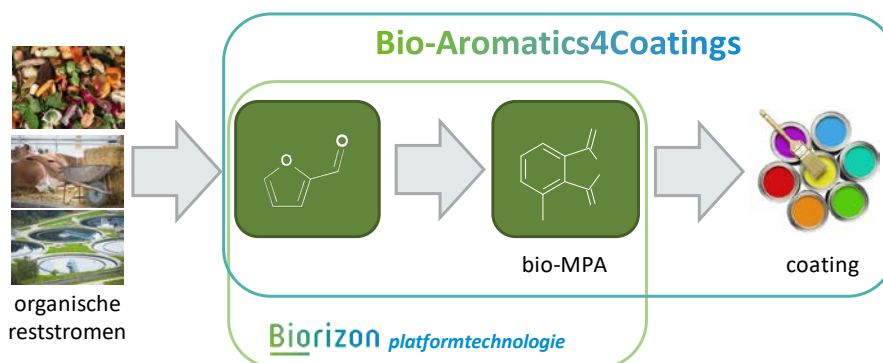


TNO 2020 M12275 / Bio-Aromatics4Coatings | Openbaar Eindrapport

Bio-Aromatics4Coatings



Datum	29 december 2020
Auteurs	Dr. ir. Paul Könst, dr. Dirk Verdoes, ir. Joost Broeders, dr. ir. Toine Biemans, drs. Sander van Loon, Ioannis Chontzoglou, MSc, dr. Barbara M. A. van Vugt-Lussenburg, ir. Nadine Wenersbusch, ir. Roger Blokland, MBA
Consortium	TNO, SoliQz B.V., Baril Coatings B.V., Worlée GmbH, Van Loon Chemical Innovations B.V., BioDetection Systems B.V.
Contact	nadine.wenersbusch@tno.nl paul.konst@tno.nl
Projectnummer	060.35938

Dit project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.”

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst. Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

Samenvatting

Aromatische chemicaliën zijn een belangrijk bestanddeel in wijd toegepaste applicaties zoals coatings, smeermiddelen, lijmen, isolatieschuimen, etc., waar zij verantwoordelijk zijn voor functionele eigenschappen zoals slijtvastheid, UV resistentie, structurele en thermische stabiliteit, etc. Vandaag de dag worden aromaten bijna uitsluitend geproduceerd vanuit fossiele grondstoffen. In bepaalde coatings, zoals alkydcoatings, zijn aromatische dizuren zelfs het enige ingrediënt waar eerder geen duurzaam alternatief voor was. Dit alternatief komt nu beschikbaar in de vorm van bio-aromaten, geproduceerd via Biorizon platformtechnologie.

In het project Bio-Aromatics4Coatings (BA4C) heeft een consortium bestaande uit TNO (drijvende kracht achter het tot stand brengen van de bio-aromaten productietechnologie), SoliQz (specialist en leverancier van industriële kristallisatie- en wastechologieën), Worlée (producent en ontwikkelaar van chemische grondstoffen), Baril (verffabrikant met een voortrekkersrol in de ontwikkeling van duurzame coatings), Van Loon Chemical Innovations (VLCI, specialist in high-throughput ontwikkeling van formuleringen) en BioDetection Systems (BDS, gespecialiseerd in *in vitro* test methodes ter evaluatie van veiligheid en kwaliteit van voedsel, gezondheid en milieu), heeft het op zich genomen om de Biorizon productietechnologie voor biobased 3-methylftaalzuuranhydride (bio-MPA), het duurzame alternatief voor onder andere het fossiele ftaalzuuranhydride (PA), verder te ontwikkelen en de toepasbaarheid van bio-MPA in alkydcoating te demonstreren. De expertises van de partners sluiten goed aan om verschillende aspecten die in het BA4C project belangrijk zijn af te dekken.

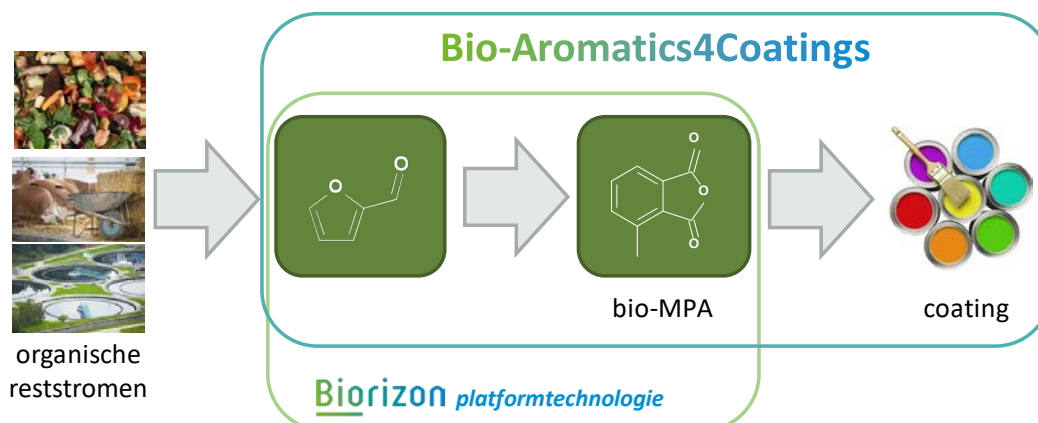
Binnen BA4C is de toepassing van bio-MPA als duurzame vervanging van fossiel PA in alkydcoating succesvol ontwikkeld en voor het eerst gedemonstreerd op kilogramschaal. Deze eerste bio-MPA gebaseerde coating toont in zijn toepassing verbeterde prestatie ten opzichte van de PA gebaseerde coating, waarbij door zijn fysische eigenschappen een voorziene reductie van grondstofgebruik in de formulering voordelen voor economie en milieu zal brengen, naast de voorziene reductie van 3 kg CO₂ per vervangen kg PA. Er werd eveneens aangetoond dat bio-MPA gebaseerde alkydcoating en haar ingrediënten geen tot minimale toxicologische activiteit tonen. Verder is binnen BA4C een techno-economisch model gerealiseerd dat aantoont dat bio-MPA geproduceerd kan worden met een prijs in de orde van grootte van die van fossiel PA. Ook maakt dit model het mogelijk gericht technologieontwikkeling te sturen en te monitoren met focus op verdere verbetering van economie en duurzaamheid op weg naar de eerste commerciële bio-MPA fabriek. Tot slot is ook de basis gelegd voor energie en oplosmiddel efficiënte zuiveringstechnologie, welke de duurzaamheid van bio-MPA verder zal vergroten met wel meer dan 50% oplosmiddelreductie op de korte termijn.



PA (potjes 1 en 2) en bio-MPA (potjes 3 t/m 6) gebaseerde heldere (clear) en grijze (grijs RAL7035) alkydcoatings, toegepast op een glazen testoppervlak.

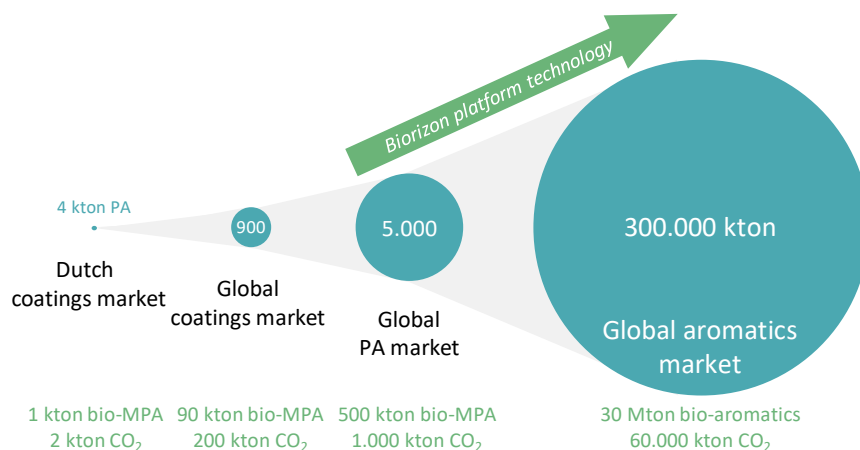
Doelstellingen en activiteiten

Aromatische chemicaliën zijn een belangrijk bestanddeel in wijd toegepaste applicaties zoals coatings, smeermiddelen, lijmen, isolatieschuimen, etc., waar zij verantwoordelijk zijn voor functionele eigenschappen zoals slijtvastheid, UV resistentie, structurele en thermische stabiliteit, etc. Vandaag de dag worden aromaten bijna uitsluitend geproduceerd vanuit fossiele grondstoffen. In bepaalde coatings, zoals alkydcoatings, zijn aromatische dizuren zelfs het enige ingrediënt waar eerder geen duurzaam alternatief voor was. Dit alternatief, in de vorm van bio-MPA, komt nu beschikbaar in de vorm van bio-aromaten, geproduceerd via Biorizon platformtechnologie (Figuur 1).



Figuur 1. Wat nog ontbreekt in de verduurzaming van alkydcoating ingrediënten is een biobased aromatisch dizuur zoals bio-MPA, wat nu beschikbaar komt via Biorizon platformtechnologie.

Om de coatingindustrie het vertrouwen te geven om toepassing van bio-aromaten, te omarmen en verder te ontwikkelen is een succesvolle demonstratie van toepasbaarheid van biobased 3-methylftaalzuuranhydride (bio-MPA) in alkydcoatings cruciaal. Deze omarming door de industrie is de noodzakelijke stap om de Biorizon¹ waardeketen van biomassa naar bio-aromaten voor consumentenproducten te realiseren en daarmee het potentieel aan verduurzaming van de Nederlandse en de internationale economie te ontsluiten (Figuur 2).



Figuur 2. PA markt volumes in kton/jaar. Inzet van Biorizon platformtechnologie om de PA applicatiemarkt stap voor stap te verduurzamen met bio-MPA, startend met de coatingsindustrie en vervolgens uitgroeïend naar de mondiale bio-aromaten markt. CO₂ reductie gebaseerd op Gebaseerd op Lin et al., *AIChE Journal*, 61(11), 3708–3718, <https://doi.org/10.1002/aic.14921>.

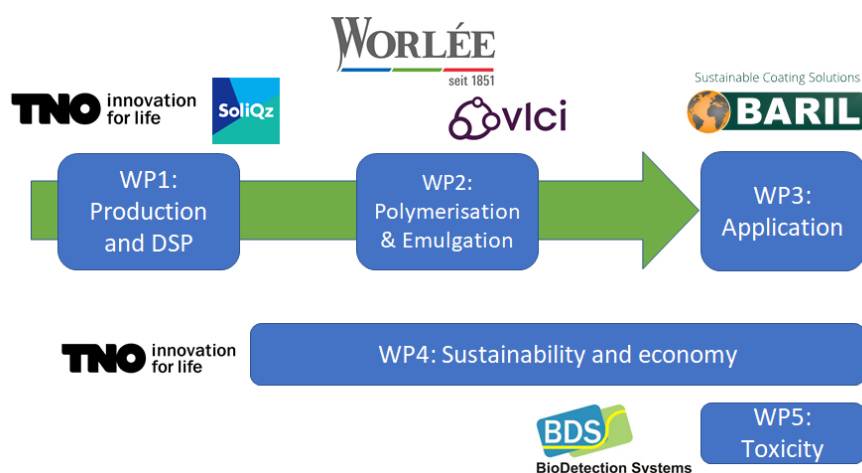
Binnen het Bio-Aromatics4Coatings (BA4C) project heeft een consortium bestaande uit TNO (drijvende kracht achter het tot stand brengen van de bio-aromaten productietechnologie), SoliQz (specialist en leverancier van industriële kristallisatie- en wastechnologieën), Worlée (producent en ontwikkelaar van chemische grondstoffen), Baril (verffabrikant met een voortrekkersrol in de ontwikkeling van duurzame coatings), Van Loon Chemical Innovations (VLCI, specialist in high-throughput ontwikkeling van formuleringen) en BioDetection

¹ <https://www.biorizon.eu/>

Systems (BDS, gespecialiseerd in *in vitro* test methodes ter evaluatie van veiligheid en kwaliteit van voedsel, gezondheid en milieu), het op zich genomen om de Biorizon productietechnologie voor bio-MPA, het duurzame alternatief voor het fossiele dizuurftaalzuur-anhydride (PA), verder te ontwikkelen en de toepasbaarheid van bio-MPA in alkydcoating te demonstreren. De expertises van de partners sluiten goed aan om verschillende aspecten die in het BA4C project belangrijk zijn af te dekken.

Het consortium stelde dat bij succesvolle afronding van BA4C de productietechnologie voor bio-MPA zou zijn verbeterd, haar duurzaamheid (people, planet, profit) zou zijn gevalideerd en aangetoond zou zijn dat bio-MPA gebaseerde alkydcoatings beter presteren op gebied van functionaliteit dan coatings gebaseerd op fossiel PA.

Om de gestelde doelstellingen te realiseren werden de volgende activiteiten uitgevoerd in sterke samenwerking tussen de BA4C consortium partners (Figuur 3): WP1 - Ontwikkeling van bio-MPA productie- en zuiveringsproces, WP2 - Ontwikkeling en productie van bio-MPA gebaseerde alkydhars, WP3 - Ontwikkeling en applicatie van bio-MPA gebaseerde alkydcoating, WP4 - Evaluatie duurzaamheid en economisch perspectief, en WP5 - Evaluatie van toxiciteit van bio-MPA gebaseerde coating.



Figuur 3. Schematische weergave van de taakverdeling binnen het Bio-Aromatics4Coatings consortium.

Resultaten

WP1 - Ontwikkeling productie en zuiveringsproces

TNO en SoliQz werkten samen om een sprongsgewijze reductie van de klimaatimpact van het productie- en zuiveringsproces te bewerkstelligen door gebruik van een biobased solvent, en minimalisatie van het energie- en oplosmiddelverbruik in het zuiveringsproces door ontwikkeling van energie efficiënte kristallisatie- en wastechnologieën.

Productie van bio-MPA

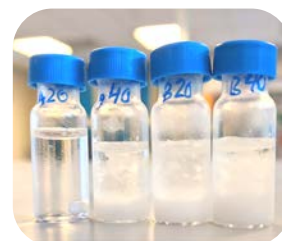
Voor ontwikkeling van harsen en coatings in het BA4C project werden verschillende bio-MPA samples verstrekt. In eerste instantie betrof dit kleine schaal samples (100-250g) aan Worlée en Vlci waarmee eerste evaluaties en analyses werden uitgevoerd, gevolgd door grotere schaal samples (2x2 kg) waarmee conform vastgestelde formulering een finale coating werd opgeleverd en getest. De samples werden door TNO geproduceerd in haar batch demo faciliteiten die hiervoor in Bergen op Zoom beschikbaar zijn. TNO en SoliQz hebben samengewerkt om deze ruwe producten te zuiveren met een aantal verschillende zuiveringstechnologieën en zodoende samples met verschillende bewerkingsstappen te laten testen door de partners.



Figuur 4. Verschijning van de samples die op kilogram-schaal binnen BA4C zijn gerealiseerd. Links: ruwe bio-MPA, wat via Biorizon platform technologie werd geproduceerd op kg-schaal. Midden: na zuivering via batchgewijze kristallisatietechnologie 1 (>98,6% zuiverheid). Rechts: na zuivering via een conventioneel zuiveringsprotocol (>99,6%).

Groener oplosmiddel voor productieproces

Het originele oplosmiddel dat werd gebruikt in de eerste stap van het bio-MPA productie levert uitstekende prestaties, maar kan groener. Op zoek naar verdere vergroening van het productieproces, werd een aantal alternatieve, industriële en opkomende biobased oplosmiddelen geselecteerd op basis van hun oplosend vermogen, zoals voorspeld via Hansen Solubility Parameters², en hun groenheid qua veiligheid, toxiciteit en milieu impact volgens CHEM21³ criteria. Deze selectie werd op milligram-schaal gescreend op productieprestaties bij verschillende condities in het bio-MPA proces en de best presterende oplosmiddelen hieruit werden gevalideerd op 100 g-schaal. Zo werd binnen BA4C een biobased en door CHEM21 criteria als zeer groen aangemerkt oplosmiddel geïdentificeerd als kandidaat voor opgeschaalde vervolgstudies ter verdere validatie van procesprestaties en productkwaliteit.



Figuur 5. Productmengsels uit milligram-schaal oplosmiddel screening met een selectie van oplosmiddelen bij verschillende condities.

Ontwikkeling van energie efficiënte zuiveringstechnologie

In het conventionele productieproces dat TNO toepast voor zuivering van ruwe bio-MPA wordt via een aantal effectieve zuiveringsstappen een kleurloos product gerealiseerd met hoge zuiverheid. SoliQz onderzocht de toepassing van efficiënte kristallisatie- en wastechnologie. Door gebruik te maken van relatief kleine temperatuurverschillen en hoge concentraties heeft deze technologie het potentieel een energie en oplosmiddel efficiënter, en dus duurzamer, alternatief te bieden voor momenteel toegepaste, conventionele zuiveringstechnologieën.

Bij onderzochte kristallisatietechnieken wordt gebruik gemaakt van het principe van temperatuur afhankelijke oplosbaarheid; bij dalende temperatuur neemt de oplosbaarheid van bio-MPA af (Figuur 6, Links), waardoor het bij voldoende afkoelen onoplosbaar wordt en als vaste stof uitkristalliseert. Aangezien deze temperatuur afhankelijke oplosbaarheid verschilt per stof, kan bij het kiezen van de juiste omstandigheden bio-MPA als vaste stof uitkristalliseren, terwijl bijproducten in oplossing blijven. Hierbij kan bio-MPA simpelweg als gezuiverde, vaste stof afgefilterd worden, terwijl bijproducten met het filtraat verdwijnen (Figuur 6, Rechts). Gewonnen bio-MPA dient vervolgens gewassen te worden om in de filterkoek achtergebleven ruwe productoplossing met bijproduct weg te wassen. Voor deze wasstap is toepasbaarheid van efficiënte wastechnologieën onderzocht om het gebruik van oplosmiddelen zo veel mogelijk te minimaliseren.



Figuur 6. Links: Voorbeeld van experimenteel bepaalde 'solubility curve', welke de temperatuur afhankelijke oplosbaarheid van bio-MPA in een specifiek oplosmiddel geeft. Rechts: Voorbeeld van een kristallisatie-experiment: van bruine, ruwe productoplossing tot lichte, opgezuiverde bio-MPA.

Uiteindelijk werden door SoliQz twee alternatieve, op kristallisatie gebaseerde zuiveringsroutes onderzocht (Tabel 1), waarbij het effect van verschillende parameters, zoals oplosbaarheid in verschillende (groene) oplosmiddelen, op zuiverheid en kleur werd onderzocht.

Zuivering van bio-MPA via de geïdentificeerde kristallisatietechnologieën 1 en 2 werd op 100 mL-schaal getest. De testen tonen dat technologie 1 zeer effectief kan zijn en in hoge mate bijproducten en kleurpigmenten kan reduceren. Het type oplosmiddel dat gekozen werd blijkt grote invloed te hebben op de effectiviteit. Het gebruik van technologie 2 was in deze experimenten minder succesvol, en leidde tot degradatie, mogelijk als gevolg van

² <https://hansen-solubility.com/>

³ Prat, D. et al. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. Green Chem. 18, 288–296 (2016).

aanwezige onzuiverheden. Voorbehandeling van de ruwe bio-MPA verminderde de problemen, maar in het algemeen leidde dit niet tot samples met afdoende kwaliteit voor verdere ontwikkeling. In dit project is besloten te focussen op technologie 1. Aangezien de potentiële voordelen van technologie 2 groot zijn en er vertrouwen is de uitvoerbaarheid hiervan, is deze technologie nog wel kandidaat voor vervolgonderzoek.

Tabel 1. Voor- en nadelen van conventionele zuiveringsroute en de twee alternatieve, kristallisatietechnologieën.

Conventionele zuiveringsroute	Kristallisatietechnologie 1	Kristallisatietechnologie 2
+ Alle unit operations conventioneel	+ Reductie oplosmiddelverbruik	+ Sterke reductie oplosmiddelen
+ Bewezen effectief	+ Reductie energieverbruik	+ Sterke reductie energieverbruik
- Energie en oplosmiddel intensief	+ Reductie unit operations	+ Reductie unit operations
- Meerdere stappen	- Duurdere unit operations	- Mogelijk niet geschikt voor ruwe bio-MPA

De verwachting is dat opschaling en vooral de overgang naar continue kristallisatieprocessen, zal leiden tot nog hogere volumetrische productiviteit, lager energieverbruik en continue kwaliteit. SoliQz heeft conceptuele procesontwerpen gemaakt ter validatie van de kristallisatietechnologieën. Conceptuele berekeningen die SoliQz heeft uitgevoerd laten zien dat continue toepassing van kristallisatietechnologie 1 zou leiden tot een eindproduct met een zuiverheid van boven 99,97% tegen een reductie van meer dan 50% van het huidige oplosmiddelverbruik. Toepassing van kristallisatietechnologie 2, waarvoor additioneel onderzoek gewenst is, zou leiden tot bio-MPA met vergelijkbare hoge zuiverheid en bovendien het gebruik van oplosmiddel in de zuivering volledig vermijden, wat zeer interessant is met oog op economie en duurzaamheid.

WP2 - Ontwikkeling en productie van bio-MPA gebaseerde alkydhars

Van Loon Chemical Innovations (VLCI) en Worlée werkten samen om de specifieke polymerisatieprotocollen te ontwikkelen voor productie van bio-MPA gebaseerde harsen voor oplosmiddel- en watergedragen coatings en direct toe te passen voor de productie van alkydhars voor applicatie door Baril.

High-throughput screening bio-MPA samples

Een alkydhars is een polyester dat ontstaat uit een polycondensatiereactie, waarbij water vrijkomt (Figuur 7). Omdat deze reactie reversibel is, stelt zich een evenwicht in wat verschoven moet worden naar de productkant door water te verwijderen.



Figuur 7. Veresteringsreactie. Het evenwicht kan naar de productkant verschoven worden door water te verwijderen.

Om snel de prestaties van, via verschillende technologieën gezuiverde, bio-MPA samples in alkydhars synthese te kunnen bepalen, heeft VLCI haar High Throughput (HT) systeem FORMAX, een geautomatiseerd platform met 6 parallelle reactoren, omgebouwd om efficiënt water te kunnen onttrekken en van nieuw ontwikkelde protocollen voorzien (Figuur 8). Hierbij werd gestart met een basisrecept voor alkydhars, bestaande uit een vetzuur, een mono- en een polyol en 15-25% fossiel ftaalzuuranhydride (PA). Hierin werd PA vervolgens evenredig vervangen door bio-MPA op basis van molecuulgewicht.



Figuur 8. Links: VLCI's omgebouwde High Throughput (HT) systeem FORMAX. Rechts: met het HT systeem geproduceerde samples van alkydharsen, gebaseerd op fossiel ftaalzuuranhydride (PA) en via conventionele methode gezuiverd bio-MPA.

Bij de ontwikkeling van de alternatieve zuiveringsstrategieën werden bio-MPA samples geproduceerd die met het door VLCI ontwikkelende HT systeem snel op 25 gram schaal konden worden getest in de productie van alkydharsen. Van geproduceerde harsen werd vervolgens het zuurgetal bepaald, wat een indicatie is van de harskwaliteit. Screening wees uit dat hars gebaseerd op bio-MPA dat gezuiverd is via, eerder door TNO ontwikkelde, conventionele zuiveringsmethodes, harsen opleverde met zuurgetallen en een kleur die

vergelijkbaar zijn met die van hars gebaseerd op fossiel ftaalzuur (Figuur 8). Helaas bleken er bij screening van bio-MPA verkregen via alternatieve zuiveringsstrategieën problemen te zijn met het HT systeem: onderlinge vergelijking was mogelijk, maar vergelijking met eerder geproduceerde PA en bio-MPA harsen was niet mogelijk. Ook hier kwam naar boven dat toepassing van een wasstap en het gebruik van verschillende oplosmiddelen een significant effect had op kwaliteit en kleur van de hars.

Productie van bio-MPA gebaseerde alkydhars

Worlée heeft in eerste instantie een testproductie uitgevoerd met twee conventionele bio-MPA samples (3060/01 en /02) en, ter referentie, fossiel PA (3060/00) (Figuur 9). Hieruit volgde dat het bio-MPA gebaseerde harsrecept aangepast kon worden wat weer leidde tot een besparing van oplosmiddel. Het geoptimaliseerde recept werd vervolgens toegepast in de opgeschaalde productie van alkydhars op basis van de bio-MPA samples gezuiverd op kilogram schaal via innovatieve kristallisatie- (3060/03) en conventionele (3060/04) strategie (Figuur 9). De resulterende harsen bevestigen dat bij toepassing van bio-MPA minder oplosmiddel nodig is dan bij inzet van commercieel verkregen, fossiel PA. Dit vertaalt zich in een economisch- en milieuvoordeel bij toepassing van bio-MPA. De kleur van hars op basis van via conventionele zuivering verkregen bio-MPA was vergelijkbaar met die van hars op basis van fossiel PA, terwijl hars op basis van via kristallisatiestrategie verkregen bio-MPA te donker werd bevonden. SoliQz verwacht dat toepassing van efficiëntere wassing in een waskolom, na kristallisatie, tot een betere verwijdering van kleur zal leiden.



Figuur 9. Kleinschalig: harsen 3060/00 (PA), 3060/01 en 02 (conventionele zuivering). Grootchalig: 3060/03 (kristallisatie-alternatief 1) en 3060/04 (conventionele zuivering).

WP3 - Ontwikkeling, productie en evaluatie van bio-MPA gebaseerde coating

In dit werkpakket werkten VLCI en Baril samen aan een succesvolle demonstratie van op bio-MPA hars gebaseerde alkydcoatings. Naast duurzaamheidsvoordeel, biedt toepassing van bio-MPA, gezien zijn additionele methylgroep ten opzichte van PA, het potentieel van verbeterde eigenschappen en, of nieuwe functionaliteit bij toepassing in coating. Baril richtte zich op de evaluatie van de uit WP2 afkomstige bio-MPA gebaseerde alkydharsen in een aantal formuleringen, gevolgd door opschaling op kg-schaal en evaluatie van geproduceerde alkydcoatings op fysische eigenschappen en applicatieprestaties met PA gebaseerde coating als referentie.

Ontwikkeling van watergedragen alkydcoating op bio-MPA basis

De basis voor een op bio-MPA gebaseerde watergedragen alkydcoating is een emulsie van alkydhars in water, gestabiliseerd door een surfactant. Met de ontwikkelde HLD formuleringsmodellen kan VLCI voor elke specifieke alkydhars, dus ook voor PA en bio-MPA gebaseerde harsen, berekenen hoeveel en welke ratio van specifieke surfactants noodzakelijk is om de gewenste, stabiele watergedragen emulsie te verkrijgen. Via HLD was VLCI in staat om een watergedragen alkydemulsie te realiseren met PA en bio-MPA. Dit biedt een goed aanknopingspunt om ontwikkeling hiervan in vervoltrajecten verder op te schalen en toe te passen in watergedragen alkydcoatings.



Figuur 10. Watergedragen alkydemulsie.

Productie en evaluatie van solvent gedragen alkydcoating op bio-MPA basis

Als basis voor evaluatie van door Worlée geleverde alkydharsen (Figuur 9), is gekozen voor een transparante (clear) en grijze (grijs RAL7035) (tinted) coating, waarin de hars gecombineerd werd met hulpdrogers (siccatieven ofwel organometaalcomplexen), een oplosmiddel met de functie om de gewenste viscositeit te behalen en eventueel pigmenten. Op deze manier kunnen eigenschappen als viscositeit, droging en hardheid van de coatingmonsters structureel vergeleken worden, naast een beoordeling als hars op zich (viscositeit en kleur). Omwille van de beschikbare tijd in het project is gekozen de focus voor deze evaluatie te richten op de oplosmiddel gedragen formuleringen. De doelstelling is deze ontwikkelingen na het project ook door te trekken naar watergedragen varianten.

In eerste instantie zijn door Baril kleinschalige testen uitgevoerd met harssamples verkregen van Worlée (Figuur 9, 3060/00 t/m 02). Doel was initieel om te bepalen of de bio-MPA gebaseerde harsen succesvol ingezet konden worden in coatingformuleringen, en hoe deze zich verhouden tot PA gebaseerde coating, en wat het effect van de gehanteerde zuiveringsstrategieën hierop was. De eerste testen bevestigden dat de prestaties van bio-MPA

goed vergelijkbaar zijn met die van PA gebaseerde coatings met de verwachting dat deze ook succesvol ingezet kunnen worden als duurzamer alternatief in coatings. Ook de testen die later in het project zijn uitgevoerd op grotere schaal bevestigen dit beeld (Figuur 9, harsen 3060/03 en 04). Verder bleek uit de applicatietesten, net als bij de alkydharsproductie, dat de gekozen zuiveringsstrategie invloed heeft op de kwaliteit van het sample en daarmee op de verwerkbaarheid van de hars in de formulering, en uiteindelijk ook de eigenschappen van de coating.

De inzichten die hieruit verkregen zijn helpen de partners verder bij het optimaliseren van de productie- en zuiveringsstrategieën zodoende dat de kwaliteit van bio-MPA aan kan sluiten bij de vereisten van deze specifieke coatingtoepassing.

Tot slot werden ter verificatie, twee additionele op conventioneel gezuiverde bio-MPA gebaseerde alkydharsen naar commercieel receptuur geproduceerd door Worlée en getest door Baril tegen de PA referentie in clear en tinted coating. De testen met deze commerciële alkydrecepten toonden dat bio-MPA gebaseerde coatings zelfs beter presteren dan de fossiel PA referentie op specifieke punten met als extra voordelen dat bio-MPA duurzaam is en in de bio-MPA formulering minder grondstoffen benodigd zijn, wat voordelig is voor economie en milieu.



Figuur 11. PA (potjes 1 en 2) en bio-MPA (potjes 3 t/m 6) gebaseerde heldere (clear) en grijze (grijs RAL7035) alkydcoatings, toegepast op een glazen testoppervlak.

WP4 - Evaluatie duurzaamheid en economisch perspectief

Om te toetsen of vervanging van fossiel PA door bio-MPA in coating applicaties resulteert in reductie van klimaatimpact en economisch rendabel is, realiseerde TNO een techno-economisch model voor een bio-MPA fabriek om hiermee vervolgens de techno-economische haalbaarheid en klimaatimpact te evalueren.

Early-Stage Evaluation Model

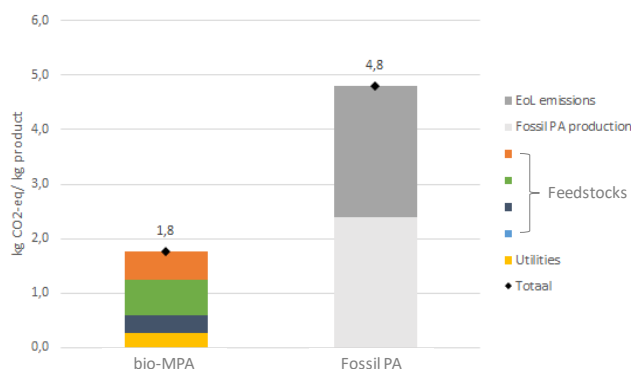
Gebaseerd op beschikbare experimentele data van de Biorizon platform technologie voor productie van bio-MPA (TRL4-5), literatuur, informatie uit Biorizon's industriële netwerk en gewogen aannames, werd het productieproces van residuele biomassa tot aan bio-MPA gevangen in een dynamische massa- en energiebalans. Hierin werd elke processtap, zowel omzetting als zuivering en recycling, omgeschreven en aan elkaar gekoppeld. In een volgende stap werd dit model verder uitgebreid met een laag die naast inzicht in de processen en hun massastromen ook inzicht verschaft in de kosten van de realisatie en het opereren (CAPEX en OPEX) van de beoogde fabriek voor productie van 30 kton bio-MPA per jaar. Dit deel van het model werd gebaseerd op de inzichten van Dautzenberg⁴ en Van der Waal. Het hiermee gerealiseerd Early-Stage Evaluation model is een zeer krachtig hulpmiddel omdat het niet alleen de sleutelstappen identificeert die een significant aandeel hebben in CAPEX, OPEX, grondstofkosten, verkoopprijs en milieu impact, maar vervolgens ook de potentiële verbeteringen die hierin mogelijk zijn.

De Early-Stage Evaluation wijst uit dat bio-MPA met Biorizon platform technologie op een schaal van 30 kiloton per jaar geproduceerd kan worden tegen een prijs die in de orde van grootte van die van fossiel PA ligt.

⁴ Frits M. Dautzenberg. Fast Catalytic Process Development Approaches. The Catalyst Review vol. 27 7–12 (2014).

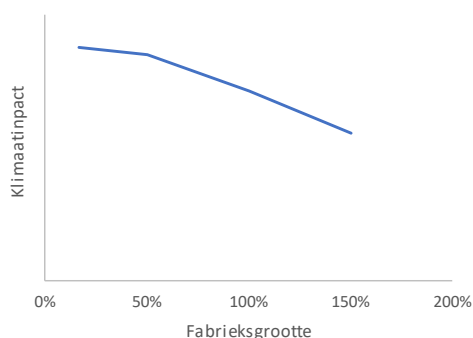
Klimaatimpact

Met het ontwikkelde model zijn de benodigde hoeveelheden grondstoffen en energie voor de productie van bio-MPA berekend. Hiermee kon vervolgens de CO₂ uitstoot voor de productie van grondstoffen worden berekend met de ecoinvent database⁵, via ReCiPe methodologie⁶. Hieruit volgt dat, uitgaande van 'cradle-to-grave', een significante reductie in CO₂ uitstoot behaald kan worden van 3 kg CO₂ per kg fossiel PA dat vervangen wordt door bio-MPA.



Figuur 12. CO₂ uitstoot bij productie bio-MPA en fossiel PA.

Gevoeligheidsanalyse en implementatiescenario's



Figuur 13. Voorbeeld van inzicht uit gevoeligheidsanalyse: effect fabrieksgrootte op klimaatimpact.

Met het Early-Stage Evaluation model de gevoeligheid getoetst van bijvoorbeeld CAPEX, bio-MPA verkoopprijs, klimaatimpact, etc. voor factoren zoals fabrieksgrootte, procescondities, grondstofkosten etc. Gevoeligheidsanalyse is een krachtig gereedschap om te bepalen hoe de economie en klimaatimpact van de bio-MPA productieketen kunnen worden beïnvloed, bijvoorbeeld door gericht onderzoek, en om te bepalen hoe robuust de bio-MPA productieketen is tegen externe invloeden waar geen invloed op uit te oefenen is, zoals grondstofprijzen.

Met de gevoeligheidsanalyse werden processtappen geïdentificeerd die met kleine verbeteringen een significante reductie in CAPEX en OPEX teweeg brengen. Met deze informatie werd een korte en een lange termijn scenario ter verbetering van het bio-MPA productieproces geïdentificeerd. Op de korte termijn zijn verbeteringen in geselecteerde processtappen voorzien die met relatief weinig onderzoeksinspanning behaald kunnen worden, maar wat al wel tot een drastische verlaging van CAPEX, MPA verkoopprijs en klimaatimpact zal leiden. Op de langere termijn zullen aanvullende, meer uitdagende verbeteringen leiden tot verdere, kleinere verbeteringen.

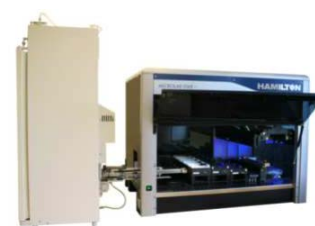
WP5 - Evaluatie van toxiciteit van bio-MPA gebaseerde coating

In WP5 evalueerde BioDetection Systems de toxiciteit van een selectie van bio-MPA en PA-gebaseerde harsen en relevante samples voortkomend uit het productieproces.

Ingrediënten, alkydharsen en -emulsie

Gebruikmakend van BDS haar high-throughput systeem zijn in totaal 19 toegepaste chemische ingrediënten voor de productie bio-MPA en, ter referentie, PA gebaseerde alkydharsen en de verschillende daadwerkelijk binnen BA4C geproduceerde harsen en daarop gebaseerde emulsies geanalyseerd op hun hormonale, acute en cytotoxiciteit via zogenaamde CALUX assays.

De resultaten tonen dat bio-MPA een vergelijkbaar laag toxicologisch profiel heeft als fossiel PA in alle geteste formuleringen: als monomeer, resin, emulsie en coating.

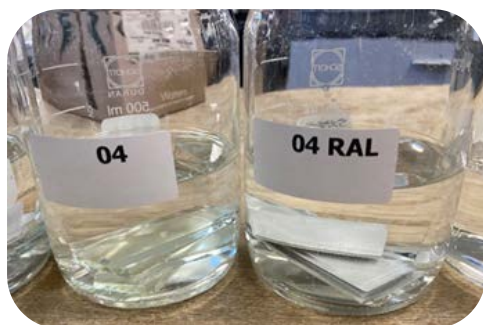


Figuur 14. BDS haar high-throughput systeem voor toxiciteitsscreening.

⁵ <https://www.ecoinvent.org/>

⁶ <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0104.pdf>

Alkydcoating



Figuur 15. Migratie-experiment (7 dagen bij 40°C) met op bio-MPA en PA gebaseerde verf gecoate glasplaatjes.

voor contact met voedingsmiddelen; de hier toegepaste 'food contact material' migratietest is daarom het best te beschouwen als een 'worst case scenario'.

Verschillende PA- en bio-MPA gebaseerde clear en tinted coatings, zoals geproduceerd door Baril (Figuur 11) werden gescreend op toxische activiteit. De monsters werden aangeleverd als gecoate glasplaten, waarop een migratie experiment werd uitgevoerd overeenkomstig de OECD richtlijnen voor voedselverpakkingsmateriaal om het lekken van chemische stoffen hieruit te simuleren (Figuur 15). De extracten werden vervolgens geanalyseerd op de geselecteerde CALUX assays.

Deze testen tonen voor de coating extracten van zowel PA als bio-MPA gebaseerde harsen vergelijkbare toxicologische profielen met minimale mate van activiteit. Hierbij moet echter in gedachten gehouden worden dat de coatings niet bedoeld zijn

Conclusies, bijdrage aan doelstellingen en spin off

Conclusies

Binnen Bio-Aromatics4Coatings is de toepassing van bio-MPA (biobased 3-methylftaalzuuranhydride) als duurzame vervanging van fossiel ftaalzuuranhydride (PA) in alkydcoating succesvol ontwikkeld en voor het eerst gedemonstreerd op kilogramschaal. Deze eerste bio-MPA gebaseerde coating toont in zijn toepassing verbeterde prestatie ten opzichte van de PA gebaseerde coating, waarbij door zijn fysische eigenschappen een voorziene reductie van grondstofgebruik in de formulering voordelen voor economie en milieu zal brengen, naast de voorziene reductie van 3 kg CO₂ per vervangen kg PA. Er werd eveneens aangetoond dat bio-MPA gebaseerde alkydcoating en haar ingrediënten geen tot minimale toxicologische activiteit tonen. Verder is binnen BA4C een techno-economisch model gerealiseerd dat aantoont dat bio-MPA in de toekomst geproduceerd kan worden met een prijs in de orde van grootte van die van fossiel PA. Ook maakt dit model het mogelijk gericht technologieontwikkeling te sturen en te monitoren met focus op verdere verbetering van economie en duurzaamheid op weg naar de eerste commerciële bio-MPA fabriek. Tot slot is ook de basis gelegd voor energie en oplosmiddel efficiënte zuiveringstechnologie, welke de duurzaamheid van bio-MPA verder zal vergroten met meer dan 50% reductie in oplosmiddelgebruik op de korte termijn.

Bijdrage aan doelstellingen

Shared Research Program Biorizon heeft zich tot doel gesteld om met haar technologieontwikkeling de commerciële productie van biobased aromaten vanuit residuele biomassa mogelijk te maken in 2025 om zodoende de verduurzaming van grotendeels fossiel gebaseerde aromaten die wijdverbreide toepassing vinden applicaties als coating, smeermiddelen, lijmen, etc. te bewerkstelligen. De ontwikkelingen in BA4C en daaruit volgende resultaten ondersteunen de missie van Biorizon.

De resultaten die in BA4C zijn behaald dragen bij aan de doelstellingen van de Topsector Energie gericht op een duurzame energiehuishouding en leveren specifiek een bijdrage aan de missie naar netto klimaatneutrale grondstoffen, producten en processen voor de industrie (MMIP6) en de doelstellingen van de TKI Biobased Economy programmalijn gericht op chemisch katalytische conversie.

Met de vervanging van fossiel PA door bio-MPA in coatings wordt in BA4C een hoogwaardige toepassing van biomassa (reststromen) gerealiseerd die resulteert in reductie van zowel CO₂-uitstoot als fossiel grondstofgebruik. Bovendien biedt de toepassing van nieuwe, biobased grondstoffen de kans om producten te ontwikkelen met unieke, verbeterde functionaliteit ten opzichte van hun fossiele equivalent en biedt daarmee de potentie de internationale marktpositie van de Nederlandse industrie te versterken.

De Biorizon platformtechnologie die binnen dit project wordt toegepast is erop gericht om de door de natuur efficiënt gevormde zuurstofrijke groepen zoveel mogelijk te benutten voor de productie van zuurstofgefunctionaliseerde bio-aromaten zoals bio-MPA. Zo wordt een zo hoogwaardig mogelijke toepassing van

biomassa bewerkstelligd, waarbij de energie die benodigd is voor het toevoegen van functionaliteit aan de relatief 'kale' fossiele moleculen kan worden uitgespaard.

De drive naar duurzame ontwikkeling is leidend geweest in het BA4C project. De duurzaamheidsanalyse die is uitgevoerd in het project laat zien dat de ontwikkelde conversieroute, welke uitgaat van biomassa-reststromen, een gunstige bijdrage zal leveren aan de reductie van CO₂ uitstoot en daarmee de energietransitie.

De focus in het Bio-Aromatics4Coatings project lag bij de demonstratie van bio-MPA als vervanger voor PA in coatings. Dit versterkt het vertrouwen van de industrie en overtuigt partijen uit de hele waardeketen in toenemende mate een (financiële) participatie te leveren aan uitrol van deze technologieën. De platformtechnologie die binnen Biorizon wordt ontwikkeld zal uiteindelijk een grote(re) diversiteit aan bio-aromaten ontsluiten waarmee een breed scala aan toepassingen kan worden bediend om uiteindelijk de totale internationale markt van 100 Mton/jaar aan aromaten te verduurzamen.

Spin off

De eerste stappen richting implementatie en commercialisatie van de technologie zijn gezet. In 2020 heeft TNO de spin-off Relement mede opgericht die voor verdere marktintroductie en commerciële productie van aromaten zal zorgen vanaf 2021. Initieel zal de focus liggen bij productie van grotere schaal samples voor verdergaande applicatieontwikkeling samen met de industrie, gevolgd door verdere opschaling richting een demonstratie en later commerciële fabriek (30 kton / jaar). De ambities van Relement zijn groot en inmiddels er is een team van bevlogen medewerkers die aan het opbouwen van een nieuwe, duurzamere chemische industrie werken.

De hierboven geschetste ontwikkelingen, die voor een belangrijk deel door Bio-Aromatics4Coatings zijn ingezet, en het perspectief op realisatie van een bio-aromaten (demonstratie)fabriek zal de internationale positie van Nederland verder versterken. Specifiek creëert dit in Nederland werkgelegenheid (circa 32 fte voor een demonstratiefabriek en uiteindelijk 200 fte op het moment dat de eerste commerciële fabriek draait), versterkt dit de kennispositie van Nederland ten aanzien van de biobased economy en stimuleert dit innovaties op het gebied van conversietechnologieën, katalyse, grondstoffen gebruik en eindproducten, waar veel meer bedrijven en MKB en onderzoeksorganisaties van zullen profiteren.

COMMERCIALIZATION PATHWAY SPECIALTY BIO-AROMATICS



Figuur 16. Roadmap voor de commercialisatie van bio-aromaten productie, inclusief bio-MPA, door spin-off Relement.

Overzicht openbare publicaties

Overzicht van publicaties en presentaties waarin Bio-Aromatics4Coatings werd gepresenteerd:

- Presentatie op Circulair Congres te Driebergen, georganiseerd door Biobased Economy, 8 mei 2019, <https://www.biobasedeconomy.nl/wp-content/uploads/2019/05/Biorizon.pdf>
- Presentatie op Coatings Innovatiedag, georganiseerd door VVVF, 14 mei 2019, <https://www.vvvf.nl>
- Aankondiging project op Biorizon website op 11 september 2019, [New Project: Bio-Aromatics4Coatings - Biorizon](#)
- Presentatie op CIC2020 congres te Düsseldorf (D), georganiseerd door CLIB2021, 6&7 februari 2020, [CIC2020 Programme final1.pdf \(clib2021.de\)](#)
- Groene chemie, nieuwe economie. Ketentransitie in de procesindustrie – werk in uitvoering, status 24 juni 2020, <http://docplayer.nl/188713349-Groene-chemie-nieuwe-economie.html>